

NOV 25 2003

(19) 世界知的所有權機關
國際事務局



(43) 國際公開日
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/056596 A1

- (51) 国際特許分類⁷⁾: H01J 9/227, 11/02, C09K 11/59, 11/08, C09D 11/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13360

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 20 日 (20.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2001-391453
2001 年 12 月 25 日 (25.12.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 河村 浩幸 (KAWAMURA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒576-0022 大阪府 交野市 藤が尾 5-2 8-9 Osaka (JP). 大谷 光弘 (OTANI, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒590-0024 大阪府 堺市 向陵中町 3-8-3 1 Osaka (JP). 青木 正樹 (AOKI, Masaki) [JP/JP]; 〒562-0024 大阪府 箕面市 粟生新家 5-1 2-1 Osaka (JP). 杉本 和彦 (SUGIMOTO, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒612-8485 京都府 京都市 伏見区 羽束師 志水町 1 3 8-8-A-2 0 1 Kyoto (JP). 日比野 純一 (HIBINO, Junichi) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府 寝屋川市 打上 9 1 9-1-A 7 1 2 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岩橋 文雄, 外 (IWAHASHI, Fumio et al.); 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

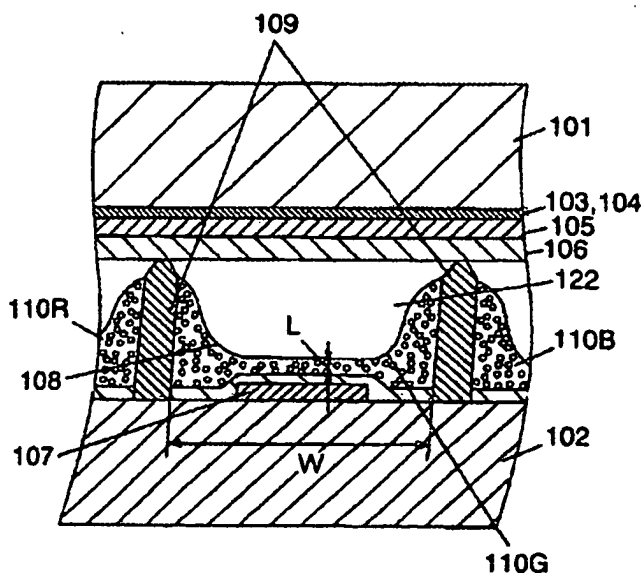
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類：
一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLASMA DISPLAY DEVICE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: プラズマディスプレイ装置およびその製造方法



(57) Abstract: A plasma display device being prevented from deterioration in the brightness of phosphor layers, and a production method capable of forming phosphor layers constantly and free from nozzle clogging. A production method capable forming green phosphor layers by coating a discharge cell with a green phosphor ink mainly consisting of a green phosphor via a nozzle, at least one of phosphor layers having a green phosphor layer being zero- or positively-charged and containing a green phosphor having a crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$, wherein the green phosphor ink consists of phosphor powder coated with positively-charged oxides and having a crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$ and phosphor powder positively charged by pulverizing phosphor powder negatively charged and having a crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\cdot\text{Mn}$ so as to be fractured at crystal planes.

〔統葉有〕

WO 03/056596 A1



(57) 要約:

蛍光体層の輝度劣化を防止したプラズマディスプレイ装置およびノズル目づまりがなく、安定に蛍光体層の形成ができる製造方法である。

蛍光体層のうちの少なくとも一つはゼロまたは正の帯電を有するとともに結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体を含んだ緑色蛍光体層を有し、緑色蛍光体を主成分とする緑色蛍光体インクをノズルを介して放電セルに塗布することにより緑色蛍光体層を形成する製造方法であり、さらに、緑色蛍光体インクが、正の帯電を有する酸化物をコーティングした結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の蛍光体粉末と、あるいは負の帯電を有する結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の蛍光体粉末を結晶面が破断されるように粉碎して正帯電にした蛍光体粉末よりなる。

明 細 書

プラズマディスプレイ装置およびその製造方法

5 技術分野

本発明は紫外線により励起されて発光する蛍光体層を有するプラズマディスプレイ装置およびその製造方法に関する。

背景技術

- 10 近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下PDPという）を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

- PDPは、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、
15 フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDPには3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

- 上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば、赤色を発光
20 する $(Y,Gd)BO_3:Eu^{3+}$ 、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 、緑色を発光する $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 、青色を発光する $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ が知られている。これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、
蛍光体ハンドブック P219、225 オーム社参照）。この焼成に
25 より得られた蛍光体粒子は、軽く粉碎した後、すなわち粒子同士が凝集

している状態をほぐす程度で結晶を破断しない程度に粉碎した後、ふるいわけ（赤、緑の平均粒径： $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 、青の平均粒径： $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ ）を行ってから使用している。

蛍光体粒子を軽く粉碎、ふるいわけ（分級）する理由は、一般にPDPに蛍光体層を形成する場合において各色蛍光体粒子をペーストにしてスクリーン印刷する手法や、ペーストをノズルから吐出させて塗布するインクジェット法（特開平6-273425号）が用いられている。これらの方法では、蛍光体粒子を軽く粉碎した後分級しないと、蛍光体中に大きい凝集物が含まれるため、これらの蛍光体を用いてペーストを塗布した際に塗布むらやノズルの目づまりが発生するためである。したがって、軽く粉碎した後、分級した蛍光体は、粒子径が小さく、粒度分布が揃って均一であるため、よりきれいな塗布面が得られる。つまり、蛍光体の粒子径が小さく、均一で形状が球状に近いほど、塗布面がきれいになり、蛍光体層における蛍光体粒子の充填密度が向上するとともに粒子の発光表面積が増加し、アドレス駆動時の不安定性も改善され、理論的にはPDPの輝度を上げることができると考えられるからである。

しかしながら、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ からなる緑色蛍光体の場合は、蛍光体の製造上、 ZnO に対する SiO_2 の割合が、化学量論比（ $2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ ）よりも SiO_2 が多い割合（ $1.5\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ ）になっている。そのため $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 結晶の表面は SiO_2 で覆われており（蛍光体ハンドブックpp219-220 オーム社）、蛍光体表面は負に帯電している。

一般にPDPにおいて緑色蛍光体が負に帯電していると、放電特性が悪化することが知られている（例えば、特開平11-86735号、特開2001-236893号）。また、負に帯電した緑色の蛍光体イン

キを細いノズルから連続的に塗布するインキジェット塗布法で塗布する場合、やはり、ノズルの目づまりや塗布むらが発生することが知られている。特に目づまりや塗布むらの原因はインキ中にあるエチルセルローズが、負に帯電した $Zn_2SiO_4:Mn$ の表面に吸着しにくくなっているからと思われる。

また、蛍光体が負に帯電しているため、放電中に発生する Ne の＋イオンや CH 系の＋イオンが負に帯電している緑色蛍光体にイオン衝突を起こし、蛍光体の輝度を劣化させるという課題があった。

$Zn_2SiO_4:Mn$ の表面の負帯電を正帯電にするため、正帯電の酸化物をある程度の厚み（ $0.1\text{wt}\% \sim 0.5\text{wt}\%$ ）で積層コートする方法（特開平 11-86735 号）や、正帯電の緑色蛍光体を混合して見かけ上正帯電とする方法（特開 2001-236893 号）が考えられているが、 $0.1\text{wt}\%$ 以上積層コートすると輝度低下が起こり、帯電状態の異なる 2 種類の蛍光体を塗布する時は目づまりや塗布むらが生じやすいという課題があった。

本発明はこのような課題を解決するもので、蛍光体の輝度劣化を防ぐとともに、蛍光体塗布時の目づまりや塗布むらを解消することを目的とする。

20 発明の開示

本発明は、1 色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、蛍光体層を構成する蛍光体が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置の製造方法であって、蛍光体層のうちの少なくとも一つはゼロまたは正の帯電を有する結晶構造が Zn_2Si

- O_4 : Mn の緑色蛍光体を含んだ緑色蛍光体層を有し、緑色蛍光体を主成分とする緑色蛍光体インクをノズルを介して放電セルに塗布することにより緑色蛍光体層を形成する製造方法であり、さらに、緑色蛍光体インクが、正の帯電を有する酸化物をコーティングした結晶構造が Zn_2SiO_4 : Mn の蛍光体粉末と、あるいは負の帯電を有する結晶構造が Zn_2SiO_4 : Mn の蛍光体粉末を結晶面が破断されるように粉碎して正帯電にした蛍光体粉末と、エチルセルロースからなる樹脂成分と、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテートあるいは、ペンタンジオールの内のいずれか一種以上からなる溶剤成分とを含む混合液体とから構成されている。

この構成によって、ノズルからインキを塗布する方法で蛍光体層を形成しても目づまりを起こすことなく均一な塗布膜が得られ、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加し、輝度が高く、輝度劣化や色ずれが抑制されたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明一実施の形態による PDP の前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図である。

図 2 は同 PDP の画像表示領域の構造を示す斜視図である。

図 3 は同 PDP を用いたプラズマディスプレイ装置のブロック図である。

図 4 は同 PDP の画像表示領域の構造を示す断面図である。

図 5 は同 PDP の蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。

発明を実施するための最良の形態

PDPに用いられている $Zn_2SiO_4:Mn$ 緑色蛍光体は、固相反応法で作製されているが、輝度向上のために SiO_2 を化学量論比よりも、多い組成で作製しているために $Zn_2SiO_4:Mn$ 結晶の表面が SiO_2 で覆われている状態になっている。また化学量論比で作製しても、1100℃以上で焼成すると蛍光体の表面に SiO_2 が析出し、そのために $Zn_2SiO_4:Mn$ の表面電荷が負になり、緑色蛍光体や赤色蛍光体の正帯電とは異なるため放電特性に不具合が生じる。

また、負帯電の SiO_2 が表面にあると、本来溶液中では負に帯電しているエチルセルローズが、 Zn_2SiO_4 に吸着しにくくなる、そのためノズルからインキを吐出しながら蛍光体を塗布する時に塗布装置のタンク中でエチルセルローズと蛍光体が分離しやすく、分離したエチルセルローズが凝集したり、エチルセルローズから分離した蛍光体がノズル近傍に堆積して目づまりの原因となる。

また、パネルが放電している場合は、プラズマ中で発生するネオンイオン(Ne^+)や炭化水素系のプラスイオン等が、負に帯電している緑色粒子に衝突して緑色蛍光体の輝度を低下させる原因となる。

そこで緑色蛍光体の表面電荷をゼロあるいはプラスにすれば上記の課題は解決される。この $Zn_2SiO_4:Mn$ の結晶の表面をゼロあるいはプラスにする方法として、(1) Zn_2SiO_4 を粉碎する、(2)プラスの電荷を有する酸化物を極薄くコーティングする、という2つの方法で、緑色蛍光体の輝度劣化とアドレス放電のミス低減(放電特性向上)及びノズルの目づまりの改善を図った。

次に、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

ここで、蛍光体本体の製造方法としては、従来の酸化物や炭酸化物原

料及びフラックスを用いた固相反応法や、有機金属塩や硝酸塩を用いこれらを水溶液中で加水分解したり、アルカリ等を加えて沈澱させる共沈法を用いて蛍光体の前駆体を作製し、次にこれを熱処理する液相法、あるいは蛍光体原料が入った水溶液を加熱された炉中に噴霧して作製する

5 液体噴霧法等の蛍光体の製造方法が考えられるが、いずれの方法で作製した蛍光体を用いても $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 蛍光体がプラスに帯電している場合は、放電特性の改良及びノズルの目づまりの改善に効果があることが判明した。

プラス帯電の緑色蛍光体作製方法の一例として、一般的な ZnO に対して SiO_2 がリッチな組成の緑色蛍光体の固相反応法による製法について述べる。原料として、 ZnO 、 SiO_2 、 $MnCO_3$ 、等の炭酸化物や酸化物を先ず、蛍光体母材の組成 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ のモル比より、 ZnO に対する SiO_2 の量を多く配合し (ZnO と SiO_2 のモル配合比が 2 対 1.5)、次にこれを混合した後、 $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$

10 で 2 時間焼成し、これを結晶面が破断しない程度に軽く粉碎及びふるい分けを行い、 $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ に調整し、次にこれをボールミルあるいはジェットミルで粒径が前記の 0.9 倍 \sim 0.1 倍の $0.1\mu\text{m} \sim 4.5\mu\text{m}$ になるまで粉碎する。次に、これを必要に応じて窒素中、窒素-酸素中、窒素-水蒸気中等 $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼成 (アニール) し

15 て緑色蛍光体とする。ここで、アニールするのは、粉碎による輝度劣化を回復させるために行うものであり、粉碎時間やマイナス帯電の量によって雰囲気や温度をコントロールする。アニール温度を $400^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ に限定しているのは、 400°C 以下では輝度の回復の効果がなく、 1000°C 以上になると Zn_2SiO_4 結晶表面に SiO_2 が析出して負

20 帯電になるからである。

また、水溶液から蛍光体を作製する液相法は、蛍光体を構成する元素 Zn, Si, Mn を含有する有機金属塩、例えばアルコキシドやアセチルアセトン、あるいは硝酸塩をあらかじめ $Zn_2SiO_4:Mn$ における化学両論比である Zn/Si が 2/1 より Zn に対して Si リッチ (Zn/Si が 2/1.5) になる組成で、水に溶解した後、加水分解して共沈物（水和物）を作製する。その後、それを水熱合成（オートクレーブ中で結晶化）したり、あるいは高温炉中に噴霧して得られた粉体を 1100℃～1300℃で2時間空気中で焼成する。さらにその後、結晶面が破断しない程度に軽く粉碎、分級する。次に、これを結晶面が破断するようにボールミルやジェットミルで粉碎し、その後窒素中あるいは窒素-酸素中で400℃～1000℃の温度にて熱処理して緑色蛍光体とする。

なお、ボールミルやジェットミルで結晶面を破断させる前の軽く粉碎した上記蛍光体は、 $Zn_2SiO_4:Mn$ の表面が負の電荷を帯びた SiO_4 で覆われており、ブローオフ帯電測定の結果は負に帯電しているが、結晶面を破断した蛍光体は、 Zn_2SiO_4 が表面に出るため帯電が正になる。したがってこの蛍光体を用いて緑色蛍光体層を形成すると、輝度劣化やアドレスミスを防止する効果が得られ、あわせてノズルの目づまりもなくなった。なお、結晶面の破断は、破断前の粒径の 0.9 倍～0.1 倍の粒径まで破断するのが好ましい。0.9 倍より大きいと、正の帯電にならず、0.1 倍より小さいと輝度低下が大きくなる。

このように従来の ZnO に対して SiO_4 を化学量論比より多い組成で、1100℃～1300℃焼成した緑色蛍光体粉を結晶面が破断するまで粉碎し、次にこれを窒素中あるいは窒素-酸素混合ガス中で400℃～1000℃でアニールすることで、 Zn_2SiO_4 粒子の帯電をセ

ロあるいはプラスにした緑色蛍光体が得られる。

次に、 $Zn_2SiO_4:Mn$ にプラス帯電を有する酸化物を10nm以下の厚さでコートする方法について述べる。

5 先ず、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 粉体を用意し、プラス帯電を有するMgO、 ZnO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 の原材料となるMg、Zn、Y、Alの元素を含む有機金属化合物（アルコキシド、アセチルアセトン、水素化合物、等）を10nm以下の膜厚になるように非水溶液（無水アルコール、トルエン、ベンゼン等）中に混合分散させ、溶液を除去した後、400℃～1000℃で焼成して作製する。

10 ここで、コーティングの厚みは、10nm以下の単分子以上が好ましい。10nm以上では輝度が低下し、単分子以下の厚みでは帯電をゼロまたはプラスに変えることが難しい。

以上のように、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 蛍光体の表面電荷をゼロまたはプラスにした蛍光体を有機バインダーと混練して蛍光体インキを作製し、
15 このインキを用いてノズルからインキを塗布する方法で蛍光体層を形成しても目づまりを起こすことなく均一な塗布膜が得られる。

すなわち、本発明は、緑色蛍光体層は、粒度分布の揃った $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ の緑色蛍光体の表面電荷をゼロまたはプラスに帯電させた構成であり、また緑色蛍光体粒子の粒径が0.1μm～3μmと小さく、
20 粒度分布も良好である。しかも、蛍光体層を形成する蛍光体粒子の形状が球状であれば、さらに充填密度が向上し、実質的に発光に寄与する蛍光体粒子の発光面積が増加する。したがって、PDPとして、輝度が向上すると共に、輝度劣化や色ずれが抑制されて輝度特性に優れたPDPを得ることができる。

25 なお、蛍光体粒子の平均粒径は、0.1μm～2.0μmの範囲がさ

らに好ましい。また、粒度分布は最大粒径が平均値の4倍以下で、最小値が平均値の1/4以上がさらに好ましい。蛍光体粒子において紫外線が到達する領域は、粒子表面から数百nm程度と浅く、ほとんど表面しか発光しない状態であり、こうした蛍光体粒子の粒径が2.0μm以下
 5 になれば、発光に寄与する粒子の表面積が増加して蛍光体層の発光効率は高い状態に保たれる。また3.0μm以上であると、蛍光体の厚みが20μm以上必要となり、放電空間が十分確保できない。0.1μm以下であると、欠陥が生じやすく輝度が向上しない。

また、蛍光体層の厚みを蛍光体粒子の平均粒径の8~25倍の範囲内
 10 にすれば、蛍光体層の発光効率が低い状態を保ちつつ放電空間を十分に確保することができるので、PDPにおける輝度を高くすることができる。特に蛍光体の平均粒径が3μm以下であるとその効果は大きい。

ここで、PDPにおける緑色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を母体とし、この表面電荷を粉碎や
 15 プラス帯電した酸化物をコーティングすることによって、ゼロまたはプラス帯電にした化合物を用いることができる。上記緑色蛍光体におけるXの値は、 $0.01 \leq X \leq 0.2$ とすることにより、輝度及び輝度劣化に優れているため好ましい。

また、青色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 Ba_{1-x}
 20 $MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、もしくは $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物を用いることができる。この前記化合物におけるXの値は、 $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ であれば輝度が高く好ましい。

さらに、赤色蛍光体層に使用する具体的な蛍光体粒子としては、 Y_{2x}
 25 $O_3:Eu_x$ 、もしくは $(Y,Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ で表される化合物を

用いることができる。この赤色蛍光体の化合物におけるXの値は、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ であれば、輝度及び輝度劣化に優れ好ましい。

また、本発明に係る製造方法は、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ の緑色蛍光体の表面電荷をゼロまたはプラスにした蛍光体粒子及び赤色、青色の蛍光体粒子とバインダとからなるペーストを配設する配設工程と、そのペーストに含まれるバインダを焼失させる焼成工程と、焼成工程により蛍光体粒子が基板上に配設されたパネル基板を重ね合わせて封着する工程とを備えることを特徴とし、これにより輝度及び輝度劣化に優れたプラズマディスプレイ装置を得ることができる。

10 以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

図1はPDPにおける前面ガラス基板を取り除いた概略平面図、図2はPDPの画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、図1においては表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数など
15 については分かり易くするため一部省略して図示している。

図1に示すように、PDP100は、前面ガラス基板101（図示せず）と、背面ガラス基板102と、N本の表示電極103と、N本の表示スキャン電極104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層121からなり、各電極103、104、107による3電極構造の電極マトリックスを有しており、表示スキャン電極104とアドレス電極107との交点にセルが形成されている。なお、122は放電空間、123は画像表示領域である。

このPDP100は、図2に示すように、前面ガラス基板101の1
25 主面上に表示電極103、表示スキャン電極104、誘電体ガラス層1

05及びMgOからなる保護膜106が配設された前面パネルと、背面ガラス基板102の1主面上にアドレス電極107、誘電体ガラス層108、隔壁109及び蛍光体層110R、110G、110Bが配設された背面パネルとを張り合わせ、前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間122内に放電ガスを封入した構成となっており、図3のようにPDP駆動装置150に接続することによりプラズマディスプレイ装置を構成している。

このプラズマディスプレイ装置の駆動時には、図3に示すように、PDP100に表示ドライバ回路153、表示スキャンドライバ回路154、アドレスドライバ回路155を接続して、コントローラ152の制御に従い点灯させようとするセルにおいて、表示スキャン電極104とアドレス電極107に印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極103、表示スキャン電極104間にパルス電圧を印加して維持放電を行う。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯し、各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

次に、上述したPDPについて、その製造方法を説明する。

前面パネルは、前面ガラス基板101上にまず、各N本の表示電極103及び表示スキャン電極104（図2においては各2本のみ表示している）を交互かつ平行にストライプ状に形成した後、その上を誘電体ガラス層105で被覆し、さらに誘電体ガラス層105の表面にMgOからなる保護膜106を形成することによって作製される。表示電極103及び表示スキャン電極104は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって

形成される。誘電体ガラス層105は、鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度、所定時間、例えば560℃で20分焼成することによって、所定の厚み（約20μm）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えばPbO（70wt%）、B₂O₃（15wt%）、SiO₂（10wt%）及びAl₂O₃（5wt%）と有機バインダ（α-ターピネオールに10%のエチルセルロースを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルロース以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカルビトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダに分散剤、例えばグリセルトリオレートを混入させてもよい。

保護膜106は、酸化マグネシウム（MgO）からなるものであり、例えばスパッタリング法やCVD法（化学蒸着法）によって所定の厚み（約0.5μm）となるように形成される。

一方、背面パネルは、まず背面ガラス基板102上に電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後焼成することによってM本のアドレス電極107を列設された状態に形成する。その上に鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布して誘電体ガラス層108を形成し、同じく鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後焼成することによって隔壁109を形成する。この隔壁109により、放電空間122はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

図4は、PDPの断面図である。図4に示すように、隔壁109の間隙寸法Wが一定値32インチ～50インチのHD-TVに合わせて130μm～240μm程度に規定される。そして、隔壁109と隔壁10

- 9の間の溝に、赤色(R)、青色(B)、表面電荷がゼロまたはプラス帯電している緑色(G)の各蛍光体粒子と有機バインダとからなるペースト状の蛍光体インキを塗布し、これを400℃～590℃の温度で焼成して有機バインダを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層110R、110G、110Bを形成する。この蛍光体層110R、110G、110Bのアドレス電極107上における積層方向の厚みは、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ8～25倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度(発光効率)を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも8層、好ましくは20層程度積層された厚みを保持することが望ましい。それ以上の厚みとなれば蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20層程度積層された厚みを超えると、放電空間122の大きさを十分に確保できなくなる。また、水熱合成法等により得られた蛍光体粒子のように、その粒径が十分小さく、かつ球状であれば球状でない粒子を使用する場合と比べ、積層段数が同じ場合であっても蛍光体層の充填度が高まるとともに、蛍光体粒子の総表面積が増加するため、蛍光体層における実際の発光に寄与する蛍光体粒子表面積が増加し、さらに発光効率が高まる。
- 20 このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせるとともに、パネル周縁に封着用ガラスを介在させ、これを例えば450℃程度で10分～20分間焼成して気密シール層121を形成することにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空、例えば、 1×10^{-4} Paに排気した後、放電ガス、例えば、He-Xe系、Ne
- 25

—Xe系の不活性ガスを所定の圧力で封入することによってPDP100が作製される。

図5は、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、
5 加圧ポンプ220、ヘッド230などを備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッド230に加圧されて供給される。ヘッド230にはインキ室230a及びノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるよう
10 になっている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目づまり防止のため $30\mu\text{m}$ 以上、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のため、隔壁109間の間隔W（約 $130\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ ）以下にすることが望ましく、通常 $30\mu\text{m}\sim 130\mu\text{m}$ に設定される。

ヘッド230は、図示しないヘッド走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッド230を走査させるとともに、ノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は、 25°C において $1500\sim 50000$ センチポアズ（CP）の範囲に保たれている。

20 なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッド230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

25 また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるもの

ではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法など、種々の方法を利用することができる。

5 蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダ、溶媒とが混合され、15 500～50000CPとなるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（0.1wt%～5wt%）等を添加してもよい。

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3 : Eu_x$ 、または $Y_{1-x}O_3 : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。
10 これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、
15 発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなる。

緑色蛍光体としては、表面が正に帯電した $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ で表される化合物が用いられる。 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ は、その母体材料を構成するZn元素の一部がMnに置換された化合物である。こ
20 で、Zn元素に対するMn元素の置換量Xは、 $0.01 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ は、その母体材
25 料を構成するBa元素の一部がEuあるいはSrに置換された化合物で

ある。ここで、Ba元素に対するEu元素の置換量Xは、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。

これらの蛍光体の合成方法については後述する。

- 5 蛍光体インキに調合されるバインダとしては、エチルセルロースやアクリル樹脂を用い（インキの0.1wt%～10wt%を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカルビトールを用いることができる。なお、バインダとして、PMAやPVAなどの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いる
- 10 こともできる。

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相反応法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

①青色蛍光体

$Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ について

- 15 まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウムBa(NO_3)₂、硝酸マグネシウムMg(NO_3)₂、硝酸アルミニウムAl(NO_3)₃、硝酸ユーロピウムEu(NO_3)₃をモル比が $1-X : 1 : 10 : X$ ($0.03 \leq X \leq 0.25$)となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物
- 20 物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

- 次に、水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱することができる装置を用い、高压容器中で所定温度（100℃～300℃）、所定圧力（0.2Mpa～10Mpa）の下で12時間～20
- 25

時間の水熱合成を行う。

次に、この粉体を還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気、所定温度、所定時間、例えば1350℃で2時間焼成し、次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ を得ることができる。

5 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ を得ることができる。

水熱合成を行うことにより得られる蛍光体粒子は、形状が球状となり、かつ粒径が従来の固相反応から作製されるものと比べ、平均粒径が0.05 μm ~ 2.0 μm 程度と小さく形成される。なお、ここでいう「球状」とは、ほとんどの蛍光体粒子の軸径比（短軸径/長軸径）が、例えば0.9以上1.0以下となるように定義されるものであるが、必ずしも蛍光体粒子のすべてがこの範囲に入る必要はない。

また、前記水和混合物を金あるいは白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作製できる。

15 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ について

この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_3$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、所定の温度（1300℃~1400℃）の12~20時間の焼成を経ることにより、 Mg 、 Al を4価のイオンで置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒

25 $MgAl_{10}O_{17} : Eu_x$ を得ることができる。本方法で得られる蛍光体粒

子の平均粒径は、 $0.1\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 程度のものが得られる。

次に、これを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気
気で $1000^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成した後、空気分級機によって
分級して蛍光体粉を作製する。なお、蛍光体の原料として、酸化物、硝
5 酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ba, Sr, Mg, Al, Eu等の元
素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシドやアセチルアセトン
等を用いて、蛍光体を作製することもできる。

②緑色蛍光体

$(\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{SiO}_4$ について

10 (1) 粉碎によるプラス帯電化

まず、固相法で作製する場合の原料である硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、酸
化珪素 SiO_2 、硝酸マンガニ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ を、先ずZnとMnのモル
比で $1-X:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.20$) となるように混合し、次に
15 $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x$ と SiO_2 のモル比を2:3になるよう原料を混合し、この
混合物を、 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ で2時間焼成する。次に、これを凝
集物がはぐれる程度に軽く粉碎し、次に分級によって、 $1\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$
の負に帯電した緑色蛍光体を作製する。次に、これをボールミルを用
いて平均粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ に粉碎し、その後これを窒素中あるい
は窒素-酸素中で $400^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ で熱処理して正の電荷に帯電し
20 た緑色蛍光体を作製する。

次に、緑色蛍光体を水熱合成法で作製する場合は、まず混合液作製工
程において、原料である硝酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸マンガニ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、
酸化珪素がモル比で、先ず硝酸亜鉛と硝酸マンガンのモル比を
 $1-X:X$ ($0.01 \leq X \leq 0.20$) となるように混合し、次にZn
25 $_{1-x}\text{Mn}_x$ と SiO_2 のモル比を SiO_2 が化学量論比より過剰となるよう

に 2 : 3 に原料を混合し、これをイオン交換水に投入して混合液を作製する。次に、水和工程においてこの混合液に塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を滴下することにより、水和物を形成させる。その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなるカプセル中に入れて、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で所定温度、所定圧力、例えば温度 100℃～300℃、圧力 0.2 Mpa～10 Mpa の条件下で所定時間、例えば、2～20 時間の水熱合成を行う。その後、乾燥することにより、 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ が得られる。

- 10 この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が 0.1 μm～2.0 μm 程度となり、その形状が球状となる。次に、この粉体を空気中で 1100℃～1300℃ で焼成して負に帯電した緑色蛍光体を作製する。この時、粒径は 5 μm～15 μm に成長する。次に、これをジェットミルで平均 0.1 μm～3 μm になるまで粉碎した後、窒素中あるいは窒素-酸素中で 400℃～1000℃ で熱処理して、正に帯電した緑色の
- 15 蛍光体とする。

(2) コーティングにより $Zn_2SiO_4:Mn$ をプラス帯電化

- (1) の固相法で作製した粉体 (1100℃～1300℃ で焼成し、軽く粉碎後分級して 1 μm～3 μm にした粉体) で負に帯電した $Zn_2SiO_4:Mn$ を用意する。
- 20

次に、これをマグネシウムアセチルアセトンのイソプロピルアルコール溶液 (マグネシウムアセチルアセトン 0.0016% 溶液) 中に投入し、攪拌した後アルコールを除去し、その後 900℃ で焼成して MgO を 8 nm コーティングして、正に帯電した緑色蛍光体とする。

- 25 ここでは、負に帯電する $Zn_2SiO_4:Mn$ に MgO をコーティング

したが、 Al_2O_3 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ 等を用いることができ、コーティングについては、 Al 、 Zn 、 Y 、 Mg の元素を含有する有機金属化合物（アルコキシド化合物、アセチルアセトン化合物、炭化水素化合物）と非水溶液（アルコール、ベンゼン、シクロヘキサン等）の希薄混合溶液を用いて、 Zn_2SiO_4 上に10nm以下の厚さでコーティングすることができる。

③赤色蛍光体

$(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ について

混合液作製工程において、原料である硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_6$ と水硝酸ガドリミウム $Gd_2(NO_3)_6$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_6$ を混合し、モル比が $1-X:2:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$ で Y と Gd の比は65対35)となるように混合し、次にこれを空气中で $1200^\circ C \sim 1350^\circ C$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。

15 $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ について

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_6$ と硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-X:X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$)となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液、例えばアンモニア水溶液を添加し、水和物を形成させる。

その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高圧容器中で温度 $100^\circ C \sim 300^\circ C$ 、圧力 $0.2 \text{ Mpa} \sim 10 \text{ Mpa}$ の条件下で3～12時間の水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ が得られる。次に、

この蛍光体を空气中で1300℃～1400℃で2時間のアニール処理後、分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により得られる蛍光体は、粒径が0.1μm～2.0μm程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性の優れた蛍光体層を形成するのに適している。

このように蛍光体を構成する $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ の表面を正の帯電にした緑色蛍光体粒子を使用することにより、従来の緑色蛍光体は、負に帯電しているため蛍光体工程中でノズルの目づまりが起りやすく、また緑色を発光させた時の輝度が低下する傾向があったが、本発明によれば、緑色セルの蛍光体塗布工程中のノズルの目づまりがなく、またパネルの色ずれやアドレス放電ミスも起こらなく、従って白表示の時の輝度を上げることができる。

以下、本発明のPDPの性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。その実験結果を検討する。

作製した各PDPは、42インチの大きさを持ち（リブピッチ150μmのHD-TV仕様）、誘電体ガラス層の厚みは20μm、MgO保護膜の厚みは0.5μm、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は0.08mmとなるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%混合したガスであり、所定の圧力で放電ガスを封入した。

サンプル1～10のPDPに用いる緑色蛍光体粒子には、負に帯電する $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 粒子を粉碎した後、アニールするか、あるいは正に帯電する酸化物を10nm以下でコーティングした $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 蛍光体を用いた。それぞれの合成条件を表1に示す。

【表 1】

試料 番号	緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$			赤色蛍光体 $(Y,Gd)_{1-x}B_2O_3:Eu_x$		青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu$	
	Mn の 量 x	粉碎による粒 径の変化率	コートする材料 とその厚み	Eu の量 x	製造方法	Eu の量 x	製造方法
1	X=0.01	0.9 倍	コートなし	X=0.1	固相反応法	X=0.03	水熱合成法
2	X=0.05	0.5 倍	"	X=0.2	"	X=0.05	"
3	X=0.1	0.1 倍	"	X=0.3	"	X=0.1	"
4	X=0.2	0.2 倍	"	X=0.15	"	X=0.2	"
	緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$			赤色蛍光体 $(Y_{1-x})_2O_3:Eu_x$		青色蛍光体 $Ba_{1-x-y}Al_{10}O_{17}:Eu_x$	
5	X=0.03	粉碎なし	Al ₂ O ₃ 3nm	X=0.01	水熱合成法	X=0.03 y=0.1	固相反応法
6	X=0.1	"	ZnO 5nm	X=0.1	"	X=0.1 y=0.3	"
7	X=0.1	"	MgO 10nm	X=0.15	水溶液法	X=0.1 y=0.5	"
8	X=0.2	"	Y ₂ O ₃ 6nm	X=0.2	固相反応法	X=0.2 y=0.3	"
9	"	"	Al ₂ O ₃ 5nm	"	"	"	"
10	X=0.1	0.5 倍	Al ₂ O ₃ 10nm	X=0.15	"	X=0.1 y=0.5	"
11*	"	粉碎なし	なし	"	"	"	"

*試料番号 11 は比較例

サンプル 1～4 は、緑色蛍光体としては負に帯電していた緑色蛍光体を粉砕によって正に帯電させた $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 蛍光体を、赤色蛍光体には $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ を、青色蛍光体には $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ をそれぞれ用いた組み合わせのものであり、蛍光体の合成の方法、発光中心となる Mn, Eu の置換比率、すなわち Zn 元素に対する Mn の置換比率、及び Y, Ba 元素に対する Eu の置換比率、及び緑色の場合は $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に対する粉砕前後の粒径を表 1 のように変化させたものである。

サンプル 5～10 は、赤色蛍光体に $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ 、緑色蛍光体には正の帯電を有する酸化物をコーティングした $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ 、青色蛍光体に $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を用いた組み合わせのものであり、上記と同様、蛍光体合成方法の条件及び緑色の場合は $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ に対する正に帯電する酸化物の種類とその厚みを表 1 のように変化させたものである。

また、蛍光体層の形成に使用した蛍光体インキは、表 1 に示す各蛍光体粒子を使用し、蛍光体、樹脂、溶剤、分散剤を混合して作製した。

そのときの蛍光体インキの粘度 (25℃) を測定した結果、いずれも粘度が 1500CP～50000CP の範囲に保たれている。形成された蛍光体層を観察したところ、いずれも隔壁壁面に均一に蛍光体インキが塗布されていた。またこの時、塗布に使用されたノズルの口径は 100μm であり、蛍光体層に使用される蛍光体粒子については、平均粒径 0.1μm～3.0μm、最大粒径 8μm 以下の粒径のものが各サンプルに使用されている。

サンプル 11 は、従来例の表面が負に帯電した緑色蛍光体粒子を用いて緑色蛍光体層を形成したサンプルである。

(実験 1)

作製されたサンプル 1 ~ 10 及び比較サンプル 11 について、先ず作製した緑色蛍光体をブローオフ法を用いて還元鉄粉に対する帯電量を調べた (照明学会誌 第 76 巻第 10 号 平成 4 年 PP 16 ~ 27)。

5 (実験 2)

パネル製造工程後のパネルの全面白表示時の輝度と、緑色表示時の輝度を輝度計を用いて測定した。

(実験 3)

パネルを点灯した時の全面白表示時と緑色表示時の輝度劣化変化率の
10 測定は、プラズマディスプレイ装置に電圧 200 V、周波数 50 kHz の放電維持パルスを 200 時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度を測定し、そこから輝度劣化変化率 ($\frac{\text{印加後の輝度} - \text{印加前の輝度}}{\text{印加前の輝度}} \times 100$) を求めた。

また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつき
15 があるかないかで判断し、1ヶ所でもあれば、ありとしている。

(実験 4)

緑色蛍光体インキをノズル口径 100 μm のノズルを用いて 100 時間連続塗布した時のノズルの目づまりの有無を調べた。

これら実験 1 ~ 4 の緑色の輝度、輝度劣化変化率についての結果及び
20 ノズルの目づまりの結果を表 2 に示す。

【表 2】

試料 番号	ブローオフ法 による蛍光体の 帯電量($\mu\text{C/g}$)	パネルの緑色 蛍光体の輝度 (cd/cm^2)	200V, 50kHz の放電維持 パルス 200 時間印加後の パルスの輝度変化率(%)		アドレス放電時の アドレスミスの有無	緑色用インキを ノズルから 100 時間連続塗布後 の目づまりの様子
			全白色	緑色		
1	+0.01	250	-2.2	-1.4	なし	目づまりなし
2	+0.03	258	-2.1	-1.0	"	"
3	+0.15	232	-2.2	-0.9	"	"
4	+0.10	240	-2.0	-0.8	"	"
5	0.0	248	-2.2	-1.1	"	"
6	+0.04	245	-2.3	-1.0	"	"
7	+0.06	243	-2.1	-1.2	"	"
8	+0.02	237	-2.3	-1.1	"	"
9	+0.05	230	-2.4	-1.2	"	"
10	+0.5	250	-2.0	-0.3	"	"
11*	-1.5	205	-20.5	-15.6	あり	4 時間で目づまり

*試料番号 11 は比較例

表2に示すように比較サンプル11において、負に帯電した緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ をそのままパネルに使用したサンプルでは、負に帯電しているため加速寿命における緑色の輝度劣化率が大きい。特に、200V、50kHzの加速寿命テストで全白表示の変化率がサンプル11において-20.5%である。これに対して、正の帯電を有する緑色蛍光体を使用したサンプル1~10では、-2.0%~-2.4%と低い値になっている。また、緑色の輝度の変化が-15.6%の低下が見られるのに対し、サンプル1~10については、緑色の変化率がすべて-0.3%~-1.4%の値となっており、しかもアドレスミスや蛍光体塗布時のノズルの目づまりもない。

これは、負に帯電している緑色蛍光体である $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ を正の帯電にすることにより、パネル放電空間中に存在するネオンイオン(Ne^+)や CH_x 系のイオン(CH_x^+)等の正イオンの衝撃を受けにくくなったために、輝度劣化が少なくなったと考えられる。また、アドレスミスがなくなったのは、緑色の帯電が、赤色、青色と同じ正の帯電になり、アドレス放電が均一化したためである。また、ノズルの目づまりがなくなった理由は、バインダー中のエチルセルローズが正帯電の緑色蛍光体には吸着しやすいため蛍光体インキの分散性が向上したためと考えられる。

20

産業上の利用可能性

以上述べてきたように本発明は、蛍光体層を構成する緑色蛍光体 $(Zn_{1-x}Mn_x)_2SiO_4$ の帯電状態を正にすることを特徴としており、緑色蛍光体結晶の帯電状態をゼロまたは正に帯電した蛍光体粒子で緑色蛍光体層を構成することによって、蛍光体層の塗布状態の均一化及び劣化の

25

防止を図ることができ、さらには合わせてパネルの輝度及び寿命、信頼性の向上を実現することができる。

請 求 の 範 囲

1. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層を構成する蛍光
5 体が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置の製造方法であって、前記蛍光体層のうちの少なくとも一つはゼロまたは正の帯電を有する結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体を含んだ緑色蛍光体層を有し、前記緑色蛍光体を主成分とする緑色蛍光体インクをノズルを介して前記放電セルに塗布
10 することにより前記緑色蛍光体層を形成することを特徴とするプラズマディスプレイ装置の製造方法。

2. 緑色蛍光体インクが、正の帯電を有する酸化物をコーティングした結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の蛍光体粉末と、エチルセルロースか
15 らなる樹脂成分と、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテートあるいは、ペンタンジオールの内のいずれか一種以上からなる溶剤成分とを含む混合液体とから構成されたことを特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ装置の製造方法。

20 3. 緑色蛍光体インクが、負の帯電を有する結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の蛍光体粉末を結晶面が破断されるように粉碎して正帯電にした蛍光体粉末と、エチルセルロースからなる樹脂成分と、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテートあるいは、ペンタンジオールの内のいずれか一種以上からなる溶剤成分とを含む混合液体とから構成されたこと
25 を特徴とする請求項1記載のプラズマディスプレイ装置の製造方法。

4. 正の帯電を有する酸化物が、 MgO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ の内のいずれか一種であることを特徴とする請求項2記載のプラズマディスプレイ装置の製造方法。

5

5. 正の帯電を有する酸化物のコーティング厚みが10nm以下であることを特徴とする請求項2記載のプラズマディスプレイ装置の製造方法。

10 6. 表面が負に帯電している結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の蛍光体を粉砕する工程と、粉砕後400℃～1000℃で熱処理する工程とを含むことを特徴とする請求項3記載のプラズマディスプレイ装置の製造方法。

15 7. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層を構成する蛍光体が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層のうちの少なくとも一つは結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体により構成され、前記緑色蛍光体は正の帯電を有する MgO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ の内のいずれか一種により10nm以下の厚みでコーティングされていることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

20 8. 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層を構成する蛍光

体が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層のうちの少なくとも一つは結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ よりなる緑色蛍光体により構成され、前記緑色蛍光体は負の帯電を有する $Zn_2SiO_4:Mn$ を粉砕
5 処理して正帯電にした蛍光体であることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

9. 負の帯電を有する結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の蛍光体粉末を結晶面が破断されるように粉砕して正帯電にした蛍光体粉末と、エチル
10 セルロースからなる樹脂成分と、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテートあるいは、ペンタンジオールの内のいずれか一種以上からなる溶剤成分とを含む混合液体とから構成したプラズマディスプレイ装置用蛍光体インク。

15 10. 正の帯電を有する酸化物をコーティングした結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の蛍光体粉末と、エチルセルロースからなる樹脂成分と、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテートあるいは、ペンタンジオールの内のいずれか一種以上からなる溶剤成分とを含む混合液体とから構成したプラズマディスプレイ装置用蛍光体インク。

20

11. 正の帯電を有する酸化物が、 MgO 、 ZnO 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ の内のいずれか一種であることを特徴とする請求項10記載のプラズマディスプレイ装置用蛍光体インク。

25 12. 酸化物のコーティング厚みが10nm以下であることを特徴と

する請求項 10 記載のプラズマディスプレイ装置用蛍光体インク。

13. 緑色蛍光体を構成する元素 Zn , Si , Mn を含みかつ Si に対して Zn が化学量論比より多く配合した金属塩や酸化物あるいは有機金属塩を水と混合して混合液を作製する工程と、前記混合液を乾燥した後 $1100^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ で焼成して結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体を作製する工程と、前記緑色蛍光体を粉砕する工程と、粉砕後窒素中あるいは窒素-酸素中で $400^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ でアニールする工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

10

14. 結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の原料である硝酸化合物や酸化物と水性媒体とを混合する蛍光体原料混合液作製工程と、前記原料混合液と塩基性水溶液とを混合することにより水和物を形成する水和物作製工程と、前記水和物とアルカリ水とを混合した溶液に対して温度が $100^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$ で圧力が $0.2\text{ Mpa} \sim 25\text{ Mpa}$ の状態で水熱合成反応を行う水熱合成工程と、その後 $1100^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ で焼成する工程と、分級により $5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の粒径の蛍光体を分別する工程と、前記分別された蛍光体をボールミルまたはジェットミルで分級後の粒径の $0.9\text{ 倍} \sim 0.1\text{ 倍}$ になるまで粉砕する工程とを有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

20

1/5

FIG. 1

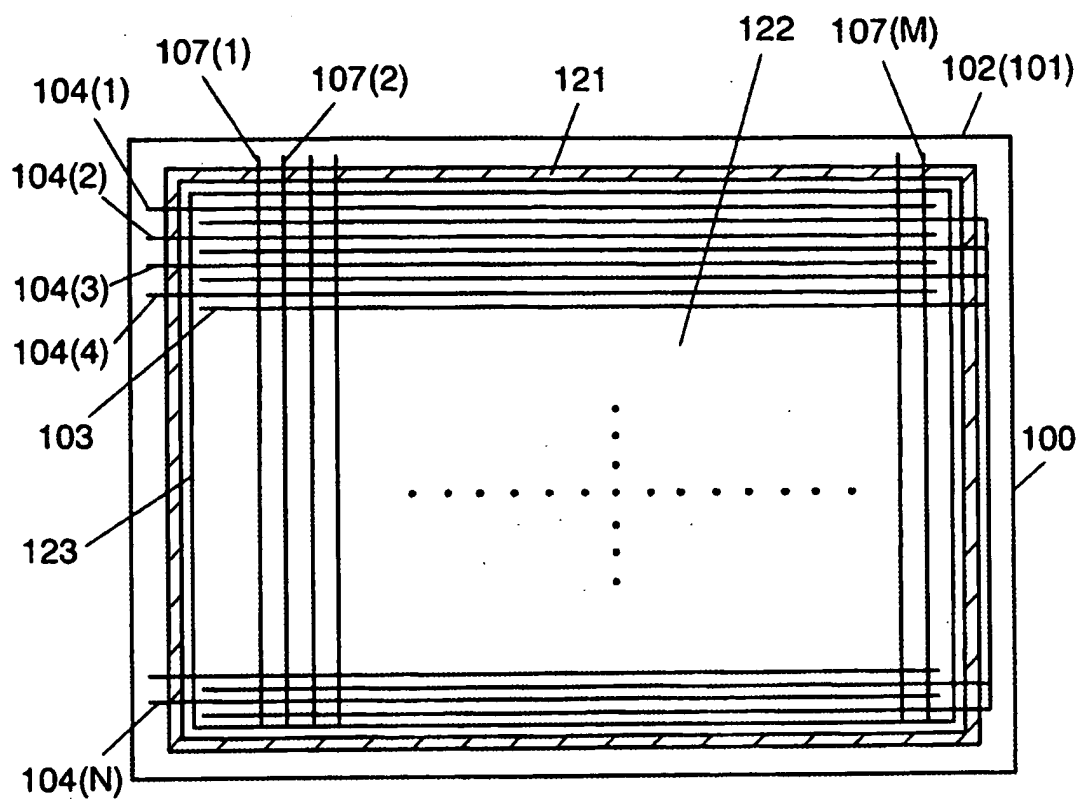


FIG. 2

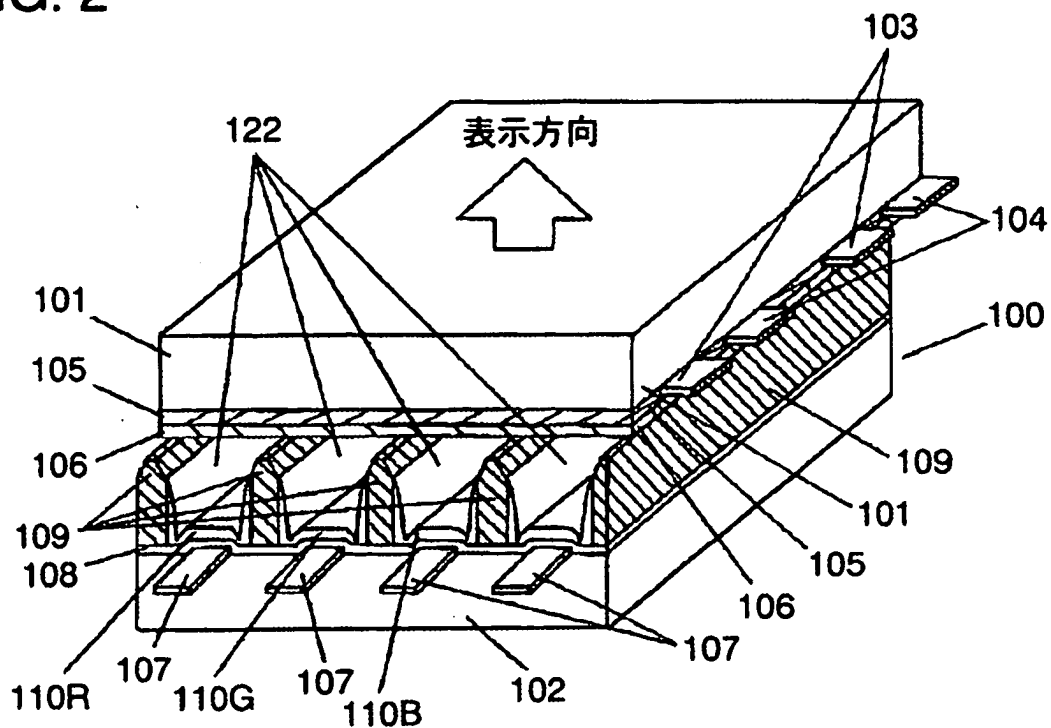
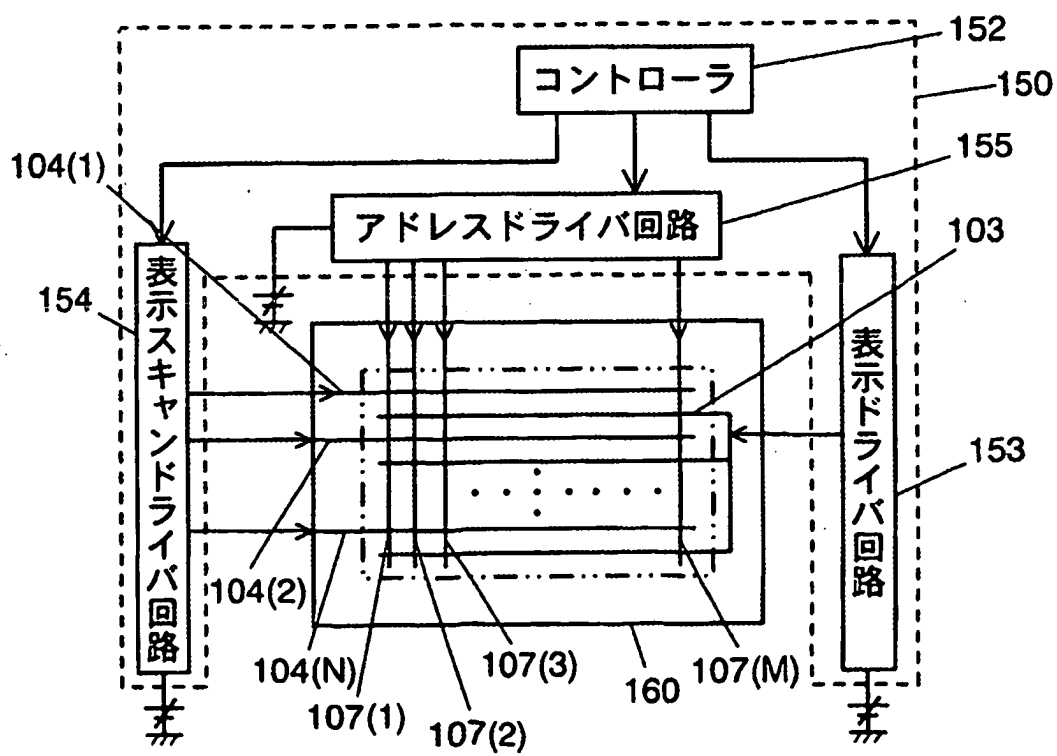
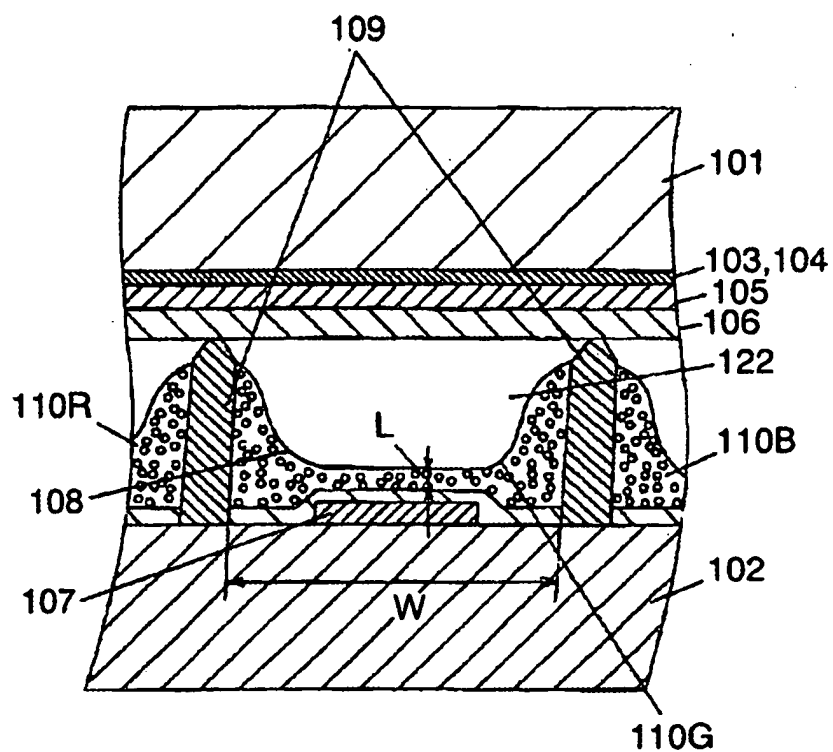


FIG. 3



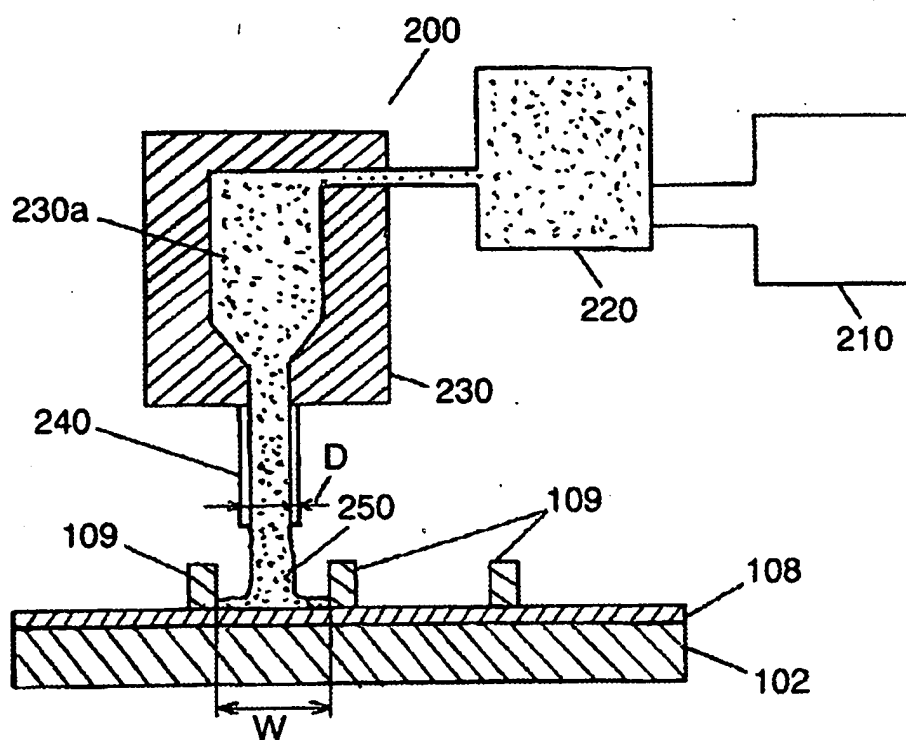
3/5

FIG. 4



4/5

FIG. 5



図面の参照符号の一覧表

100	PDP
101	前面ガラス基板
103	表示電極
104	表示スキャン電極
105	誘電体ガラス
106	MgO保護層
107	アドレス電極
108	誘電体ガラス層
109	隔壁
110R	蛍光体層（赤）
110G	蛍光体層（緑）
110B	蛍光体層（青）
122	放電空間

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01J9/227, H01J11/02, C09K11/59, C09K11/08, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01J9/227, H01J11/02, C09K11/00-11/89, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-87030 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0029], [0030]; examples (Family: none)	1-5, 7-12 6
X Y	JP 2000-345091 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claim 43; Sample No. 31-34 & WO 00/03408 A1	1-5, 7-12 6
X Y	US 6099753 A (Kabushiki Kaisha Toshiba), 08 August, 2000 (08.08.00), Claims; column 2, lines 3 to 24; examples & JP 10-195428 A	1-5, 7-12 6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 March, 2003 (05.03.03)Date of mailing of the international search report
18 March, 2003 (18.03.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/13360

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5783107 A (Thomson-CSF), 08 July, 1998 (08.07.98), Claims 1, 4; column 1, lines 28 to 34 & JP 9-176631 A	6, 13, 14
Y	JP 2000-230173 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 August, 2000 (22.08.00), Claims 1, 5, 8; Par. Nos. [0007], [0023] to [0025], [0031] (Family: none)	13, 14
Y	US 4925703 A (GTE Products Corp.), 15 May, 1990 (15.05.90), Claim 1 & JP 2-283791 A	13
Y	JP 2001-187884 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 July, 2001 (10.07.01), Claims 1, 4 & WO 01/29147 A1	14
Y	JP 11-293239 A (KRI International, Inc.), 26 October, 1999 (26.10.99), Example 3 (Family: none)	13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13360

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

Although the matter common to claims 1-14 is "a green phosphor being positively charged and having a crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ", the common matter is disclosed in documents 1-2 (refer to the below) and therefore it is not a special technical feature that makes contribution over the prior art.

Accordingly, the following groups of the inventions are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept:

Claims 1-6: "A method of producing a plasma display device using a green phosphor being zero- or positively-charged and having a crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ".

Claims 7-8: "A plasma display device containing a green phosphor being positively-charged and having $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ ".

Claims 9-12: "Plasma display-use phosphor ink containing a green phosphor positively-charged and having $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, a specific resin component, and a specific solvent component".

Claim 13: "A method of producing a phosphor comprising the step of mixing water with a raw material having Zn compounded in an amount larger than a stoichiometric ratio with respect to Si and drying/firing the mixture to form a phosphor having a crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, and the step of pulverizing and annealing the phosphor".

Claims 14: "A method of producing a phosphor comprising the hydrothermal synthesis step of using a raw material having a crystal structure of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$, and the step of pulverizing the product fractionated by classifying into 0.9-0.1 times the grain size after classifying.


<Note>

Document 1: JP 2000-87030 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)

2000. 03. 28 (refer to Embodiment)

Document 2: JP 2000-345091 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.)

2000. 12. 12 (refer to Paragraph 0071, Sample Nos. 31-34)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ H01J9/227, H01J11/02, C09K11/59, C09K11/08, C09D11/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ H01J9/227, H01J11/02, C09K11/00-11/89, C09D11/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2000-87030 A(松下電器産業株式会社)2000.03.28 請求項1~3、段落0029, 0030、実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7-12 6
X Y	JP 2000-345091 A(松下電器産業株式会社)2000.12.12 請求項43、試料番号31-34 & WO 00/03408 A1	1-5, 7-12 6
X Y	US 6099753 A(Kabushiki Kaisha Toshiba)2000.08.08 特許請求の範囲、第2欄第3~24行、実施例 & JP 10-195428 A	1-5, 7-12 6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05.03.03	国際調査報告の発送日 18.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 9155 

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 5783107 A(Thomson-CSF)1998. 07. 08 請求項1, 4、第1欄第28～34行 & JP 9-176631 A	6, 13, 14
Y	JP 2000-230173 A(松下電器産業株式会社)2000. 08. 22 請求項1, 5, 8、段落0007、0023-0025、0031 (ファミリーなし)	13, 14
Y	US 4925703 A(GTE Products Corporation)1990. 05. 15 請求項1 & JP 2-283791 A	13
Y	JP 2001-187884 A(松下電器産業株式会社)2001. 07. 10 請求項1, 4 & WO 01/29147 A1	14
Y	JP 11-293239 A(株式会社関西新技術研究所)1999. 10. 26 実施例3 (ファミリーなし)	13

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

別紙参照

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

< 第Ⅱ欄 の 別紙 >

請求項1～14に共通の事項は「正に帯電した結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体」であるが、当該共通の事項は、文献1～2（下記参照）に記載されているので、この点を先行技術に対して貢献する技術的特徴と認めることはできない。

してみると、

請求項1～6：「ゼロまたは正の帯電を有する結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体を用いたプラズマディスプレイ装置の製造方法」

請求項7～8：「正の帯電を有する $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体を含むプラズマディスプレイ装置」

請求項9～12：「正に帯電した結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の緑色蛍光体、特定の樹脂成分、及び、特定の溶剤成分を含むプラズマディスプレイ用蛍光体インク」

請求項13：「Siに対してZnが化学量論比より多く配合した原料を水と混合し、乾燥焼成して結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ である蛍光体をする工程と、粉碎しアニールする工程を有する蛍光体の製造方法」

請求項14：「結晶構造が $Zn_2SiO_4:Mn$ の原料を用いて水熱合成工程と、分級により分別したものを、分球後の粒径の0.9～0.1倍になるまで粉碎する工程を有する蛍光体の製造方法」

に係る発明群は、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められない。

< 記 >

文献1：JP 2000-87030 A(松下電器産業株式会社)2000.03.28（実施例参照）

文献2：JP 2000-345091 A(松下電器産業株式会社)2000.12.12(段落0071、試料番号31～34参照)